

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222256

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	LDW	9166-4J		
C 0 8 K 5/13	KFY	7167-4J		
5/53	KGB	7167-4J		
C 0 8 L 51/04	LKY	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-28406

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 春名 徹

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 飛田 悦男

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 濱田 理恵子

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

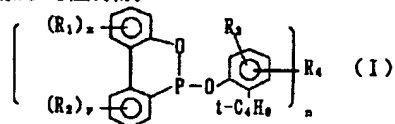
(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 ゴム強化スチレン系樹脂組成物

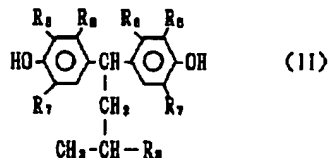
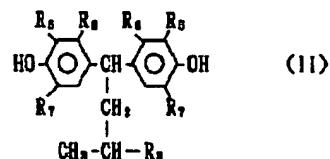
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 耐熱性、耐光性、加工性に優れたゴム強化スチレン系樹脂組成物の提供。

【構成】 ゴム強化スチレン系樹脂100重量部に、式(I)のホスホナイト化合物を0.001~5重量部および式(II)のフェノール系化合物を0.001~5重量部添加した組成物。



(R₁、R₂はC1~8(置換)炭化水素基、ハロゲン原子を；x、yは0~3を；nは1~3を；R₃はH、C1~4アルキル基を；R₄(置換)(芳香)脂肪族炭化水素基を表す。)

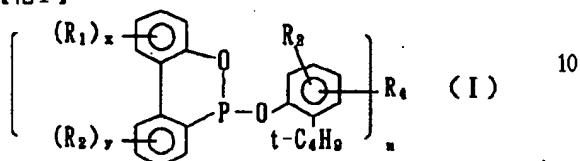
(R₅~R₇はH、C1~4アルキル基を；R₈は、H、

を示す。)

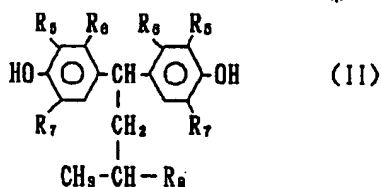
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム強化スチレン系樹脂100重量部に、次の〔化1〕の一般式(I)で表されるホスホナイト化合物を0.001〜5重量部および次の〔化2〕の一般式(II)で表されるフェノール系化合物を0.001〜5重量部添加してなる安定化されたゴム強化スチレン系樹脂組成物。

【化1】

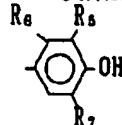


*



(式中、 $R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数1〜4

のアルキル基を示し、 R_8 は、水素原子または



を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、安定化されたゴム強化スチレン系樹脂組成物に関し、詳しくは、特定のホスホナイト化合物および特定のフェノール化合物を添加してなる耐熱性、加工性などの改善されたゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】ゴム強化スチレン系樹脂は、硬くて脆い樹脂質成分と軟らかくて粘り強いゴム質成分の両成分の優れた性質を備えており、耐衝撃性、剛性、耐熱性、耐薬品性、電気的特性等の性質が良くバランスされており、これらの優れた性質を利用して、自動車部品、弱電部品、雑貨等広範囲に使用されている。これらの部品を製造する方法は、射出成型、押出成型、真空成型等の溶融成型法であって、その際、ゴム強化スチレン系樹脂は高温状態で大気に曝される。また、ゴム強化スチレン系樹脂自体の製造においても、その製造方法によっては、その製造時の乾燥工程、ペレット化工程などにおいて同様の熱履歴を受ける。

【0003】このような熱履歴を受けた時の安定性は必ずしも充分でなく、例えば、長時間成型機のシリンダー内に高温下で滞留させた場合には、材料が黄色乃至褐色に着色したり、あるいは長時間連続して押出成型した場合には、熱安定性の不足に起因すると推測される異物等が発生するなどの問題点があり、その改良が望まれていた※50

* (式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1〜8の置換または未置換の炭化水素基またはハロゲン原子を表し、 x および y はそれぞれ独立して0乃至3を表し、 n は1乃至3を表し、 R_3 は水素原子または炭素原子数1〜4のアルキル基を表し、 R_4 は置換または未置換の脂肪族または芳香脂肪族の炭化水素基を表す。)

【化2】

※た。

【0004】ゴム強化スチレン系樹脂の熱、光などによる劣化を防止するために各種の安定剤を添加することは周知のことであり、このような安定剤としては、フェノール系、アミン系、イオウ系、リン系の各種酸化防止剤等が挙げられる。これらの中でアミン系酸化防止剤は製品の製造時に着色するか、または製造から長時間経過すると着色するため、ゴム強化スチレン系樹脂に使用されることは少ない。このような理由で各種のフェノール系あるいはリン系の酸化防止剤が用いられており、たとえばβ-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5または6-メチルフェニル)プロピオン酸エステル(特開昭63-122750号公報参照)、9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド(特開昭63-291939号公報参照)あるいは9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドの多官能化合物(特開昭57-105456号公報参照)などが提案され、ある程度の改良は認められるものの、ゴム強化スチレン系樹脂の熱による変性防止効果、特に前述のような熱履歴を受けた時の安定性については未だ充分とは言えず、さらにこれらの安定性の改良が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、ゴム強化スチレン系樹脂に、特定のホスホナイト化合物と特定のフェノール化

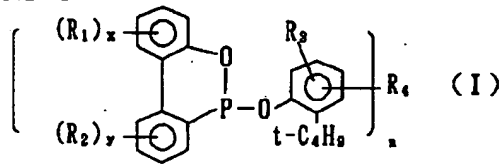
3

合物とを併用することにより、耐熱性、耐光性に優れるばかりでなく、加工性をも著しく改善されることを見出し、本発明を完成したものである。

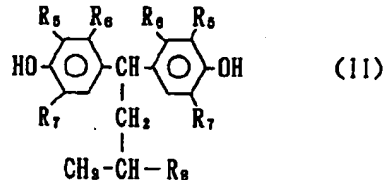
【0006】すなわち、本発明は、ゴム強化スチレン系樹脂100重量部に、次の〔化3〕（〔化1〕と同じ）の一般式（I）で表されるホスホナイト化合物を0.001～5重量部および次の〔化4〕（〔化2〕と同じ）の一般式（II）で表されるフェノール系化合物を0.001～5重量部添加してなる安定化されたゴム強化スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

〔化3〕

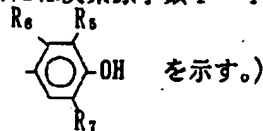


*



（式中、 $R_5 \sim R_7$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数1～4

のアルキル基を示し、 R_8 は、水素原子または



【0009】以下、本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物について詳述する。上記一般式（I）において、 R_1 および R_2 で表される置換または未置換の炭化水素基としては、メチル、イソプロピル、第三ブチル、第三オクチルなどが挙げられ、 R_1 および R_2 で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。 R_3 で表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチルなどが挙げられ、 R_4 で表される置換または未置換の脂肪族または芳香脂肪族の炭化水素基としては、メチル、1-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル）エチル、ブタン-1, 1, 3-トリイル、ブタン-1, 1-ジイル、2-ステアリルオキシカルボニルエチル、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-トリメチレン-トリイルなどが挙げられる。

【0010】従って、本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物で用いられる上記一般式（I）で表されるホスホナイト化合物としては、例えば、次の〔化5〕～〔化10〕に示す化合物（化合物No. 1～化合物No. 6）が挙げられる。

【0011】

※50

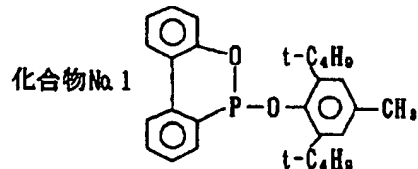
4

*（式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～8の置換または未置換の炭化水素基またはハロゲン原子を表し、 x および y はそれぞれ独立して0乃至3を表し、 n は1乃至3を表し、 R_3 は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を表し、 R_4 は置換または未置換の脂肪族または芳香脂肪族の炭化水素基を表す。）

【0008】

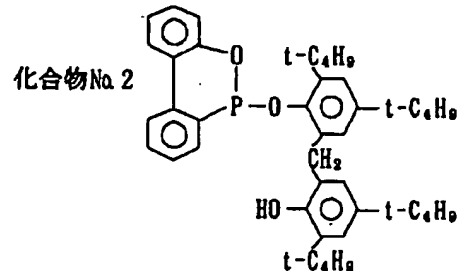
〔化4〕

※【化5】



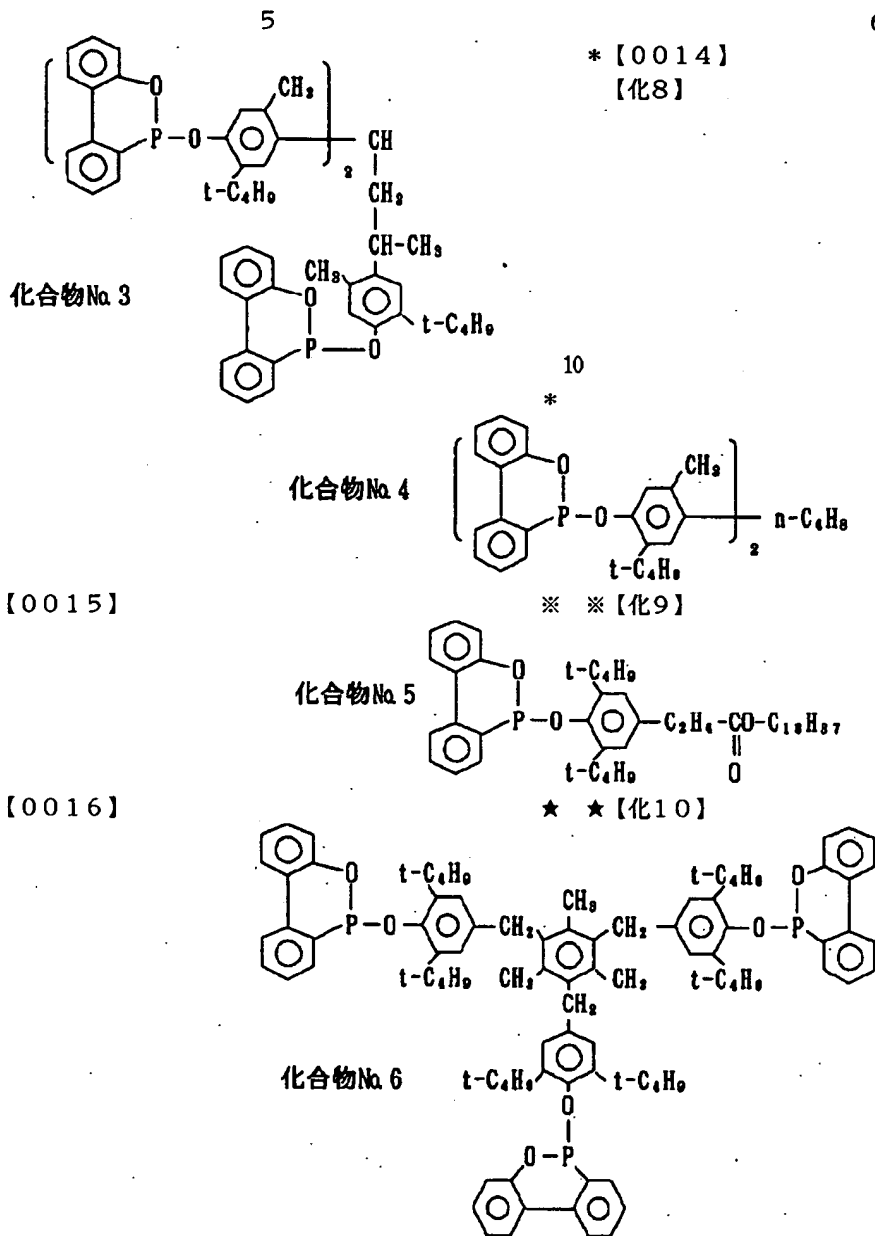
【0012】

〔化6〕



【0013】

〔化7〕



【0017】上記環状ホスホナイト化合物の添加量は、ゴム強化スチレン系樹脂100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

【0018】また、上記一般式(II)において、R₅、R₆及びR₇で表される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチルなどが挙げられる。従って、本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物で用いられる上記一般式(II)で表されるフェノール系化合物としては、例えば、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(2,6-ジ第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第50

☆三ブチルフェニル)ブタンなどが挙げられる。

【0019】上記一般式(II)で表されるフェノール系化合物の添加量は、ゴム強化スチレン系樹脂100重量部に対し、0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

【0020】本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物においては、前記一般式(I)で表される有機環状ホスホナイト化合物および前記一般式(II)で表されるフェノール系化合物をゴム強化スチレン系樹脂に添加する方法は特に制限を受けず、一般に用いられる方法をそのまま適用することができる。

【0021】例えば、樹脂粉末あるいはペレットと、添加剤粉末とをドライブレンドする方法、樹脂粉末あるいはペレットに添加剤の溶液あるいは溶解液をスプレーす

る方法、樹脂ラテックスに添加剤の分散液を混合し、その後塩析する方法等を用いることができる。

【0022】本発明におけるゴム強化スチレン系樹脂とは、ジエン系、オレフィン系、ビニル系のゴム質成分によって強化されたスチレン系樹脂をいい、上記ジエン系ゴム質成分としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン等が挙げられ、オレフィン系ゴム質成分としては、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソブレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（EPDM）等が挙げられる。

【0023】上記ゴム強化スチレン系樹脂は、上記ゴム質成分の存在下で樹脂成分となる単量体をグラフト重合させるか、あるいはグラフト重合体に樹脂質重合体を混合すること等によって製造される。

【0024】上記樹脂成分となる単量体としては、スチレンを単独で、またはスチレンと、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物もしくはメチルメタクリレート、メチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル化合物の1種または2種以上とを組み合わせて用いられる。また、上記樹脂質重合体としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0025】従って、本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物におけるゴム強化スチレン系樹脂の具体例としては、ABS樹脂、ABS樹脂に α -メチルスチレンまたはマレイミド等を共重合した耐熱性ABS樹脂、HIPS樹脂、MBS樹脂、EPDM存在下にスチレン、アクリロニトリルをグラフト重合させて得られるAES樹脂、アクリルゴム存在下でスチレン、アクリロニトリルをグラフト重合させて得られるAAS樹脂等が挙げられ、特にABS樹脂などの樹脂は、本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物とすることによる安定化効果が高いが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物に、更に硫黄系の抗酸化剤を加えてその酸化安定性の改善をはかることもできる。上記硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ（ β -ドデシルメルカプトプロピオネート）等のポリオール類の β -アルキルメルカプトプロピオネート類が挙げられる。

【0027】本発明のゴム強化スチレン系樹脂組成物に、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物等の光安定剤を添加することによってその耐光性を一層改善することができる。

【0028】上記光安定剤としては、例えば、2, 4-

ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス（4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル）フェノール等の2-（2'-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-（p-メトキシフェニル）アクリレート等のシアノアクリレート類；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）セバケート、テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）・ジ（トリデシル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）-2-ブチル-2-（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル）マロネート、1-（2-ヒドロキシエチル）-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジリアミノ）ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジリアミノ）ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジリアミノ）ヘ